

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035592

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl.

C07H 15/04
C12P 19/44
// C08F 20/28
(C12P 19/44
C12R 1:05)
(C12P 19/44
C12R 1:38)
(C12P 19/44
C12R 1:72)

(21)Application number : 10-133313

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 15.05.1998

(72)Inventor : EBATO HIROSHI
ARAI SHIGEFUMI
OYAMA MIKIO

(30)Priority

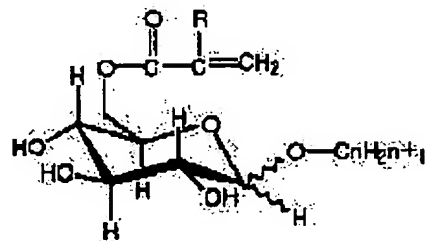
Priority number : 09129620 Priority date : 20.05.1997 Priority country : JP

(54) ALKYL GLYCOSYL (METH) ACRYLATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject new compound, having (meth)acrylic group at a specific site of a saccharide, producible in high regioselectivity and yield and useful as a polymeric material capable of manifesting high hydrophilicity.

SOLUTION: This compound is represented by the formula [R is H or methyl; (n) is 4 or 5] e.g. butyl glucosyl acrylate. The compound represented by the formula is obtained by reacting (B) an alkyl glycoside with (C) (meth)acrylic acid (ester) in the presence of (A) a lipase or an esterase obtained from a microorganism of the



Alcaligenes, Pseudomonas or Candida. The reaction is preferably carried out at 50-100°C reactional temperature by using 0.1-40 pts.wt. component B based on 10 pts.wt. component C and 0.001-1 pt.wt. component A based on 10 pts.wt. total amount of the components B and C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35592

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 7 H 15/04

C 0 7 H 15/04

A

C 1 2 P 19/44

C 1 2 P 19/44

// C 0 8 F 20/28

C 0 8 F 20/28

(C 1 2 P 19/44

C 1 2 R 1:05)

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-133313

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月15日

(31) 優先権主張番号 特願平9-129620

(32) 優先日 平9 (1997) 5月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所
千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 江波戸 博

千葉県八千代市八千代台南3-3-16-
305

(72) 発明者 新井 重文

千葉県香取郡小見川町一之分目871-3

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルグリコシル (メタ) アクリレート及びその製造方法

(57) 【要約】

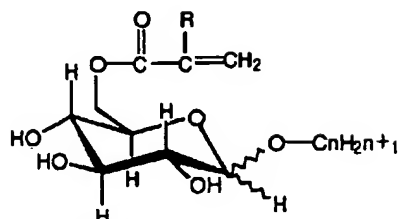
【課題】 本発明が解決しようとする課題は、高分子材料として有用な、親水性の高い新規なアルキルグリコシル (メタ) アクリレート及びその簡便な製造方法を提供することにある。

【解決手段】 アルカリゲネス属、シュウドモナス属又はカンジダ属の微生物から得られるリパーゼもしくはエステラーゼの存在下に、50℃以上の温度でアルキルグリコシドと (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルとを反応させることを特徴とする、アルキルグリコシル (メタ) アクリレートの製造方法、及び新規なブチル及びアミルグルコシル (メタ) アクリレート、並びにプロピル、ブチル及びアミルガラクトシル (メタ) アクリレート、並びにエチル、プロピル、ブチル及びアミルマンノシル (メタ) アクリレート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

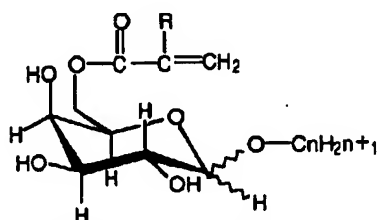
【化1】



(式中、Rは水素原子又はメチル基、nは4又は5の整数を表わす。)で示されるアルキルグルコシル(メタ)アクリレート。

【請求項2】 一般式(2)

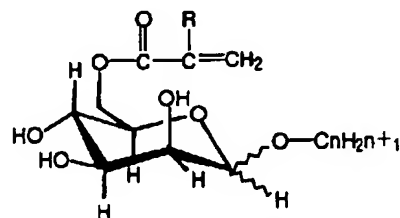
【化2】



(式中、Rは水素原子又はメチル基、nは3又は5の整数を表わす。)で示されるアルキルガラクトシル(メタ)アクリレート。

【請求項3】 一般式(3)

【化3】

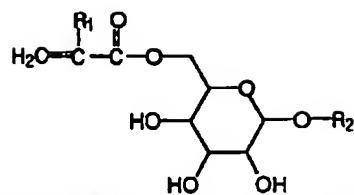


(式中、Rは水素原子又はメチル基、nは2又は5の整数を表わす。)で示されるアルキルマンノシル(メタ)アクリレート。

【請求項4】 アルカリゲネス属(Alcaligenes属)の微生物から得られるリパーゼもしくはエステラーゼの存在下に、アルキルグリコシドと(メタ)アクリル酸又はそのエステルとを反応させることを特徴とする、一般式(4)で示されるアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの製造方法。

一般式(4)

【化4】

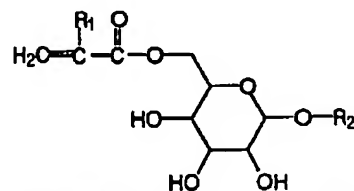


(式中、R1は水素原子又はメチル基、R2は水素原子又は炭素数が1~12のアルキル基を表わす。)

【請求項5】 シュウドモナス属(Pseudomonas属)又はカンジダ属(Candida属)の微生物から得られるリパーゼもしくはエステラーゼの存在下に50℃以上の温度でアルキルグリコシドと(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルとを反応させることを特徴とする、一般式(4)で示されるアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの製造方法。

一般式(4)

【化5】



(式中、R1は水素原子又はメチル基、R2は水素原子又は炭素数が1~12のアルキル基を表わす。)

【請求項6】 アルキルグリコシドとアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの糖の骨格がグルコース、ガラクトース又はマンノースであることを特徴とする請求項4又は5に記載のアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項7】 無溶媒系で反応させることを特徴とする請求項3~6のいずれか一つに記載のアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子材料モノマーとして有用な、新規なアルキルグリコシル(メタ)アクリレートと、酵素反応を用いたアルキルグリコシドと(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルからのアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水酸基を有する(メタ)アクリル酸又はそのエステルは、親水性の(メタ)アクリル酸誘導体を与え、他のビニル系モノマー、(メタ)アクリル酸類、アクリルアミド類又はイソシアネート等と反応させて多官能性の高分子材料、例えば、インキ、塗料の水溶性等に有用であり、且つ、水酸基を有する為に生物への親和性が良く環境に優しい等の優れた利点を有している。

【0003】これまで親水性(メタ)アクリル酸誘導体

としては、(メタ)アクリル酸、及びその塩、ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリル酸、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸が知られている。しかし、これらの化合物中の水酸基は1つで、高い親水性を得ることが困難であった。

【0004】また、接着剤含有紙の再利用や廃塗料の処理を考慮すると、糖を利用した(メタ)アクリル酸誘導体は、(メタ)アクリル酸系塗料、接着剤の低公害化、低毒性化に有効と考えられる。

【0005】従来の化学合成法によってアルキルグリコシドを(メタ)アクリル酸エステル化するには、酸触媒の共存下で脱水反応を行う方法、(メタ)アクリル酸クロライドとアルキルグリコシドから得る方法、カルボジイミドに代表される脱水剤を使用して合成する方法等が知られている。しかしながら、これらの方法では多くの水酸基を持ち糖の特定の部位に、(メタ)アクリル酸基を導入することは困難であった。

【0006】即ち、得られるアルキルグリコシル(メタ)アクリレートは、アクリル酸エステル化数がまちまちの混合物となり、かつエステル化された位置も不特定となりやすく、得られたアルキルグリコシル(メタ)アクリレートは、種々のエステル化度と、エステル化位置を有する化合物の混合物となり、単一化合物を得ることができず、それを重合するとゲル化物となってしまう、制御された物性を得ることは困難であった。

【0007】本発明は酵素を利用した製造方法を提供するものであるが、酵素を利用した製造方法の特徴は、糖の持つ多くの水酸基の特定の部位に対して(メタ)アクリル酸をエステル化することが可能な点にある。酵素を利用した製造方法としては、*Candida antactica*由来のリパーゼの存在下に、40℃でオクチルグリコシドとアクリル酸エチルとを反応させてオクチルグリコシルアクリレート合成した例が、*Biocatalyst*、1994年、9巻、145～155頁に報告されている。

【0008】また、*Macromolecules*、125巻、No. 26、7081～7085頁(1992年)や、WO9414823号公報には、ビニルアクリレートやトリフロロエタノールアクリレートのようなアクリル酸ハロゲン化アルキルエステルとガラクトースもしくはシュクロースとを、アルカリプロテアーゼや、バクテリアプロテアーゼである*Bacillus*プロテアーゼや、アミノアシラーゼ、スブチリシンもしくはリパーゼ(豚膵臓、*Candida cylindracea*、*Penicillium*Sp. 由来)を用い、溶媒としてピリジン、DMF、DMSOを共存させて糖アクリル酸エステルを製造する方法が示されている。

【0009】これらの反応は25～45℃で数日にわたって行われ、その多くは、毒性面からみて好ましくない溶媒を使用し、更にビニルアクリレートを使用する製造方法の場合は、反応副生成物としてアセトアルデヒドが

発生する問題がある。更に*Tetrahedron Letters*、30巻、No. 3、325～326頁には酵素を使う方法とは別にトリフェニルホスフィンとジエチルアゾジカルボキシレート存在下にメチルグルコサイドの6位にメタクリル酸をエステル化する方法が記載されている。

【0010】この方法では、メチルグルコサイドに対して等モル以上のトリフェニルホスフィンとジエチルアゾジカルボキシレートを必要とし、又、アクリル酸ハロゲン化アルキルエステルを使用する製造方法の場合は、反応副生成物としてハロゲン化アルコールが発生する問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高分子材料として有用な、親水性の高い、新規なアルキルグリコシル(メタ)アクリレート及びその簡便な製造方法を提供することにある。

【0012】

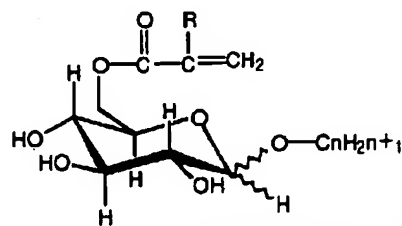
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、*Alcaligenes* 属、*Pseudomonas* 属、*Candida* 属の微生物が産生するリパーゼ、又はエステラーゼを用いて、反応温度が50℃以上で、アルキルグリコシドと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを反応させることにより、高い位置選択性、収率でアルキルグリコシル(メタ)アクリレートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、本発明は、

(1) 一般式(1)

【0014】

【化6】

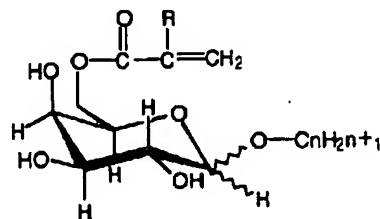


【0015】(式中、Rは水素原子又はメチル基、nは4又は5の整数を表わす。)で示されるアルキルグリコシル(メタ)アクリレート、

【0016】(2) 一般式(2)

【0017】

【化7】

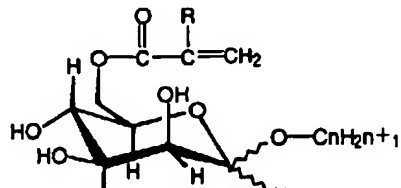


【0018】（式中、Rは水素原子又はメチル基、nは3又は5の整数を表わす。）で示されるアルキルガラクトシル（メタ）アクリレート、

【0019】（3）一般式（3）

【0020】

【化8】

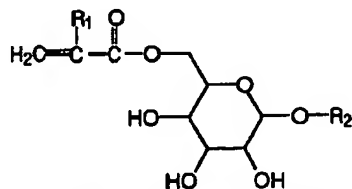


【0021】（式中、Rは水素原子又はメチル基、nは2又は5の整数を表わす。）で示されるアルキルマンノシル（メタ）アクリレート、

【0022】（4）アルカリゲネス属（Alcaligenes 属）の微生物から得られるリパーゼもしくはエステラーゼの存在下に、アルキルグリコシドと（メタ）アクリル酸又はそのエステルとを反応させることを特徴とする、一般式（4）で示されるアルキルグリコシル（メタ）アクリレートの製造方法、一般式（4）

【0023】

【化9】

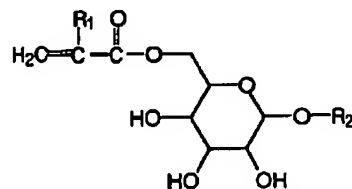


【0024】（式中、R1は水素原子又はメチル基、R2は水素原子又は炭素数が1～12のアルキル基を表わす。）

【0025】（5）シュウドモナス属（Pseudomonas 属）又はカンジダ属（Candida属）の微生物から得られるリパーゼもしくはエステラーゼの存在下に50℃以上の温度でアルキルグリコシドと（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸エステルとを反応させることを特徴とする、一般式（4）で示されるアルキルグリコシル（メタ）アクリレートの製造方法、一般式（4）

【0026】

【化10】



【0027】（式中、R1は水素原子又はメチル基、R2は水素原子又は炭素数が1～12のアルキル基を表わす。）

【0028】（6）アルキルグリコシドとアルキルグリコシル（メタ）アクリレートの糖の骨格がグルコース、ガラクトース又はマンノースであることを特徴とする

（4）又は（5）に記載のアルキルグリコシル（メタ）アクリレートの製造方法、及び、

【0029】（7）無溶媒系で反応させることを特徴とする上記の（3）～（6）のいずれか一つに記載のアルキルグリコシル（メタ）アクリレートの製造方法をも含むものである。

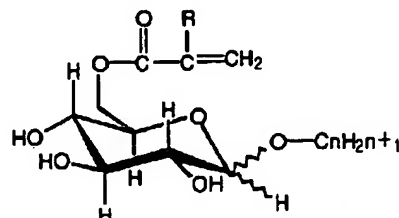
【0030】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明は一般式（1）、（2）又は一般式（3）で示される新規なアルキルグリコシル（メタ）アクリレートを含む。

一般式（1）

【0031】

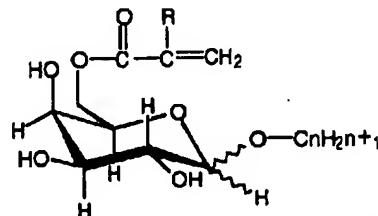
【化11】



【0032】（式中、nは4又は5の整数を表わす。）で示されるアルキルグルコシル（メタ）アクリレートは、ブチルグルコシルアクリレート、アミルグルコシルアクリレート、ブチルグルコシルメタアクリレート、又はアミルグルコシルメタアクリレートであり、糖骨格としてはグルコースを有し、ブチル基、又はアミル基が1位にα又はβ位で結合し、アクリロイル基又はメタアクリロイル基が6位に結合している。

【0033】一般式（2）

【化12】



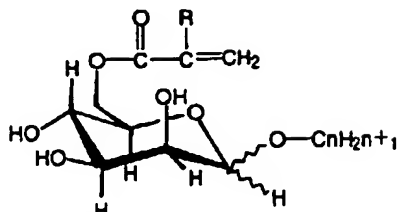
【0034】（式中、nは3、4又は5の整数を表わす。）で示されるアルキルガラクトシルアクリレートは、プロピルガラクトシルアクリレート、ブチルガラクトシルアクリレート、アミルガラクトシルアクリレート、プロピルガラクトシルメタアクリレート、ブチルガラクトシルメタアクリレート、又はアミルガラクトシルメタアクリレートであり、糖骨格としてはガラクトースを有し、プロピル基、ブチル基、又はアミル基が1位にα又はβ位で結合しアクリロイル基又はメタアクリロイ

ル基が6位に結合している。

一般式(3)

【0035】

【化13】



【0036】(式中、nは2、3、4又は5の整数を表す。)で示されるアルキルマンノシルアクリレートは、エチルマンノシルアクリレート、プロピルマンノシルアクリレート、ブチルマンノシルアクリレート、アミルマンノシルアクリレート、エチルマンノシルメタアクリレート、プロピルマンノシルメタアクリレート、ブチルマンノシルメタアクリレート、又はアミルマンノシルメタアクリレートであり、糖骨格としてはマンノースを有し、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はアミル基が1位に α 又は β 位で結合しアクリロイル基又はメタアクリロイル基が6位に結合している。

【0037】また本発明は、アルキルグリコシル(メタ)アクリレートをアルキルグリコシドと(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルから酵素を利用して製造する製造方法であり、用いるアルキルグリコシドのアルキル基は炭素数1から18のアルキル基が好ましく、該アルキル基は直鎖状、分岐状、脂環式であってかまわない。

【0038】具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、なかでもn-ブチル基がより好ましい。n-アミル基、イソアミル基、なかでもn-アミル基がより好ましい。ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基が挙げられる。

【0039】なかでも炭素数が1から12のものが好ましい。また、これらのアルキルグリコシドの2種以上の混合物も反応時の溶解性の観点から好ましい。糖の1位の酸素とアルキル基との結合様式は α 、 β 型を問わない。これらの混合物でも良く、 α もしくは β 結合の一方のものでも良い。

【0040】アルキルグリコシドの製造に際して、芳香環を有するアルコールを糖と反応させても良いが、この場合は分解生成する化合物としてフェノール性の有毒物質を発生しないベンジルアルコール、1-フェネチルアルコール、2-フェネチルアルコールに代表されるようなフェノール性の水酸基を有さないものが好ましい。

【0041】反応に使用するアクリル酸、メタクリル酸

又はアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチルから選ばれることが好ましい。

【0042】また、これらの2種以上の混合物でもかまわない。アルキルグリコシドとの混合性を考慮すると、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチルから選ばれることが好ましい。更に、酵素の失活が少ない系を選択するとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチルから選ばれることが好ましい。

【0043】本発明の一般式4に示されるアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの糖の骨格は特に問わないが、グルコース、ガラクトース、マンノースであることが好ましく、これらの混合物でもかまわない。

【0044】本発明で使用される酵素は、有機溶媒中でも活性を維持し、且つ、50℃以上の温度での反応に耐え、反応終了後に取り出して再利用できることが好ましい。従って、本発明に用いるリパーゼ、又はエステラーゼの反応至適温度は高温であることが好ましく、50℃以上、好ましくは60℃以上である。

【0045】酵素の反応至適pHは有機溶媒系での反応の場合は、考慮する必要がないことが多いが、アクリル酸を反応に使用することを考慮すると低いpHでも反応できるものが好ましい。アクリル酸エステルを基質とする場合は、一般のリパーゼ、エステラーゼに代表される酵素群の反応至適pHである中性付近のもので差し支えない。具体的には本発明で用いる酵素は、Alcaligenes 属、Pseudomonas 属、Candida 属の微生物が産生するリパーゼもしくはエステラーゼであることが好ましい。

【0046】より具体的に、本発明に用いられる、好ましい市販の酵素を列举すると、名糖産業株式会社のリパーゼQL、同社リパーゼPL、これらの固定化酵素であるリパーゼQLC、リパーゼQLG、リパーゼPLC、リパーゼPLGがあり、他にも、天野製薬社製リパーゼPS、ノボノルディスク社製ノボザイム435が挙げられる。これらの酵素を混合して使用しても良く、また反応過程に伴い酵素を変えたり、又は異なった酵素を足し込んでも良い。

【0047】例えば、メチルグリコシドを基質としたアクリレートを製造すると、リパーゼQL(名糖産業製)はメチルグリコシド又はエチルグリコシドの6位と2位の水酸基にもっともアクリル酸をエステル結合させる。ノボザイム435(ノボノルディスク社製)ではメチルグリコシド又はエチルグリコシドの6位の水酸基にのみアクリル酸をエステル結合させる。しかし、いずれの酵素ともプロピル基よりも炭素鎖の長いグリコシド類へは6位の水酸基にのみアクリル酸をエステル結合させる。

【0048】反応槽中に添加する酵素量は反応後に酵素

を取り除く工程上の手間と経済性の点から少ない方が好ましく、この観点から高活性の酵素が好ましい。具体的には1000U/g（脂肪酸エステルの加水分解による活性測定法）以上が好ましく、粉体で分散しにくい酵素の場合は5000U/g以上が好ましい。

【0049】酵素の形態は溶液状態、固体粉末、担体に固定化された形態を問わないが、生成物の精製時に不要な成分を含まない固体粉末もしくは担体に固定化されたものが好ましい。また、酵素の再利用を考慮すると担体に固定化されたものが、より好ましい。

【0050】酵素の回収は、未反応原料の回収と共に行うことが可能で、反応後の反応液を静置又は冷却後に沈降した酵素と未反応原料のアルキルグリコシドと共にデカンテーション、遠心分離又は濾別によって容易に分離できる。冷却は反応時の組成にも依存するが室温以下が好ましい。濾別された酵素及び未反応原料はこのまま、もしくは一度、加温及び減圧下に乾燥し再利用できる。

【0051】反応成分比率は、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステル10重量部に対して、アルキルグリコシドは0.1から40重量部、モル比率にしてアクリル酸又はアクリル酸エステル/アルキルグリコシドが1/1から400/1程度にすることが好ましく、反応速度を考慮すると0.1から4重量部、より好ましくは0.2から2重量部である。溶媒として(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルを併用する場合は0.4から1重量部で行うことが好ましい。

【0052】反応に使用する酵素量は、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルとアルキルグリコシドの合計10重量部に対して、0.001から1重量部が好ましく、酵素を過不足なく分散させるためには、0.005から0.4重量部であることが好ましい。

【0053】本発明の反応は、過剰量の(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルを基質とすると共に反応溶媒として用いて、これらの沸点付近で酵素反応を行なうことにより、副生するアルコール又は水と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルとを、凝縮器で凝集回収後、モレキュラシーブ等を充填した副生成物除去槽を通すことにより、副生するアルコール又は水をモレキュラシーブ等で吸着除去し、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルをそのまま反応槽に戻して、連続的に反応させる。

【0054】必要に応じて、他の反応溶媒を用いても良いが、溶剤回収系を複雑にしない為に他の溶媒を用いずに、過剰量の(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルを反応溶媒として使用することが好ましい。反応中に回収される(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルは、そのまま反応に連続的に供給することができる。又、未反応のアルキルグリコシドや酵素は、反応終了後に反応系の温度を下げるにより、沈殿として回収でき、特に精製することなく再び反応に

用いることができる。

【0055】反応系の攪拌効率の向上や基質の溶解促進を目的として、必要に応じて反応系に添加しても良い溶媒としては、水、緩衝水溶液、塩水溶液、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ターシャリーブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、モノグリム、ジグリム、アセトニトリル、硝酸メチル、ジエチルエーテル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、THF、ジオキサン、

【0056】酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、ペンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ピリジン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン等が好ましく、これら2種以上の混合物でもかまわない。

【0057】用いる溶媒の比率は、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルとアルキルグリコシド及び酵素の合計10重量部に対して、1から1000重量部が好ましく、酵素を過不足なく分散させる攪拌を考慮すると、5から500重量部、重合性のモノマーであることを考慮すると加熱工程を経る可能性の高い反応後の溶媒の除去工程をできるだけ短縮する目的から5から200重量部であることが好ましい。

【0058】また酵素活性を考慮すると反応系の水分を制御することが好ましく、水分量は10ppmから10%（100000ppm）、酵素の活性のためには10ppmから1%（10000ppm）添加することが好ましく、反応の平衡を考慮すると10ppmから1000ppmとすることが好ましい。これらの水分は、添加する酵素に含ませても、反応系に別途に添加しても良く、反応途中で順次、少量の水分を添加しても良い。

【0059】アルキルグリコシド、溶媒、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステル類は混合しにくい為、仕込み時の手順が重要である。即ち、最初に溶媒又は(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルを反応温度に加熱しておき、アルキルグリコシドを投入し充分に攪拌分散させた後に酵素を投入することが好ましい。更に、アルキルグリコシドが溶解しにくいことを考慮すると、アルキルグリコシドを反応中に徐々に、数度に分割して加えることも好ましい。酵素も、反応中の酵素の失活を考慮し、数度に分割して反応系に添加することも好ましい。

【0060】反応温度は、基質の溶解性と反応速度を考慮すると高温が好ましいが、一方、酵素の熱による失活を考慮すると低温が好ましく、相反する条件を満たす必要があり、極めて重要である。本発明に使用するアルカ

リゲネス属 (Alcaligenes属) の微生物から得られるリパーゼもしくはエステラーゼは、優れた耐熱性を有することにより、一般に50℃～150℃が可能で、好ましくは50～100℃、酵素の耐熱性等を考慮すると50～80℃がより好ましい。

【0061】シュウドモナス属 (Pseudomonas属) 又はカンジダ属 (Candida属) の微生物から得られるリパーゼもしくはエステラーゼを用いる場合でも、本発明においては50℃以上の温度、好ましくは50～100℃、酵素の熱安定性等を考慮すると50～80℃で用いる。反応中に反応温度を変化させることも可能で、徐々に温度を高める方法、徐々に温度を下げる方法があり反応系によって決定される。

【0062】反応圧力は沸点による温度制御等を目的とし可変であり、減圧、加圧、0.13から1013kPa (1mmHg から7600mmHg) の範囲で反応可能であり、通常1.3から202.6kPa (10mmHg から1520mmHg) の範囲で可能である。反応時間は、反応系により異なり、一概に規定されないが、反応効率と収量を考慮すると、一般に3時間から48時間が好ましく、更に好ましくは5時間から30時間であって、この程度の反応時間で留めて、未反応の原料を全て回収し、再反応に用いることが好ましい。

【0063】本発明に用いる反応装置は特に限定されるものではないが、基質と酵素の分散衝突性を向上させる為に、攪拌装置を有する反応槽での反応が好ましく、更に、(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステル類の沸点近くで反応させる為に、流出する(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステル類及び溶剤を凝縮回収する凝集器、及び、回収する(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステル類中に共存する反応中に副成する水又はアルコール類を除くために、モレキュラーシーブス等の充填剤を充填した副生成物除去槽を備えたものが好ましい。

【0064】即ち、反応槽から留出する水又はアルコール類を含む(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステル類を凝縮器に通し、次いで凝集したこれらをモレキュラーシーブス等の充填剤を充填した副生成物除去槽に通して、水又はアルコール類をモレキュラーシーブスで吸着除去し、(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステル類は、そのまま連続的に反応槽に戻す反応装置が好ましい。

【0065】副生成物除去槽に充填する充填材としては、(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステル、溶媒を吸着しないものを選択することが好ましく、モレキュラーシーブス、シリカゲル、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、酸化マグネシウム、硫化マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム等が挙げられる。モレキュラーシーブスは、副生物の種類により適宜変える必要があるが、副生物が水、メタノール

ならば3Aタイプ、これらもしくはエタノール糖では4Aタイプが好ましい。副生成物除去槽は反応槽の1%から100%の体積があれば十分である。

【0066】モレキュラーシーブスは、その重量の30%程度の重量の水等を吸着することが可能であるが、反応効率等の観点から過剰量を充填することが好ましい。反応中又は反応後に充填材は再生する必要があり、再生方法としては洗浄、加熱、減圧の方法がある。一般には水、アルコールでの洗浄後に加熱乾燥及び減圧乾燥を行う。温度は100℃以上が好ましく、180℃以上が速い再生を望める。

【0067】副生成物除去槽の規模を小さくするには、反応中に充填剤の再生を行うことが効率的であり、例えば2つ以上の除去槽を並列に使用し、使用槽を切替えて連続運転することが好ましい。また副生成物除去槽はソクスレー抽出機のような構造を有していることも好ましい。また副生成物除去槽を持たずに反応槽に直接、これらの充填物を反応槽内部に入れて反応させ、反応後に反応物から除去することも可能である。

【0068】攪拌装置はスクリー翼、ヘリカル翼、ファードラー翼、タービン翼、パドル翼等を使用でき、均質な攪拌が可能な用いることが好ましい。攪拌回転数は攪拌効率、攪拌動力に依存するもののため、攪拌翼、反応槽のスケール等に依存するが、基質が不均質な場合、沈殿が生じない範囲で低速度が好ましい。

【0069】本発明により提供されるアルキルグリコシル(メタ) アクリレートは、それ自体を重合させるか、これらの数種のアルキルグリコシル(メタ) アクリレートを共重合させるか、他のアクリル酸系のモノマー、及び/又は他のビニル系モノマーとともに共重合させることもできる。又は、イソシアネート、及び/又はエポキシドのような反応性の他の化合物と反応させて使用することもできる。

【0070】本発明で提供されるアルキルグリコシル(メタ) アクリレートは、特に親水性を有する各種のポリマー材料や、反応性のポリマー材料として、吸水性材料、医療用、衛生用品等の生体適合性の材料、塗料、接着剤、インク、紙・布のサイジング剤に広く使用でき、また廃棄物処理を目的に他のポリマーに分解性を付与する目的で、他のポリマーの改質に使用することもできる。

【0071】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

【0072】(参考例1) ブチルグリコシドの合成
グルコース750g (25重量部)、ブタノール2250g (75重量部)、触媒としてパラトルエンスルホン酸7g (0.2重量部) を反応器に入れ、常圧にて環流下に4時間攪拌反応した。反応後にアニオン交換樹脂W A30 (三菱化学製) 30g (1重量部) を加え1時間

放置し、触媒を除き、これを濾別した。その後、過剰量のブタノールを減圧下に除き、目的のブチルグルコシド 9.54 g (収率 97%、グルコース基準) を得た。 α/β アノマー比は約 3/7 であった。以下、エチルグルコシド、プロピルグルコシド、アミルグルコシド、プロピルガラクトシド、アミルガラクトシド、プロピルマンノシド、アミルマンノシドについても同様の方法で合成した。

【0073】(参考例2) ブチルマンノサイドの合成
マンノース 250 g (33.2 重量部)、ブタノール 500 g (66.5 重量部)、触媒としてパラトルエンサルホン酸 2.5 g (0.3 重量部) を反応器に入れ、常圧にて環流下に 2.5 時間攪拌反応した。反応後に 20 重量% 水酸化ナトリウム 2.6 g を加え中和した。その後、過剰量のブタノールを減圧下に除き、目的のブチルマンノシド 327 g (収率 99%、マンノース基準) を得た。 α/β アノマー比は約 10/0 であった。以下、エチルグルコシド、プロピルグルコシド、アミルグルコシド、プロピルガラクトシド、アミルガラクトシド、プロピルマンノシド、アミルマンノシドについても同様の方法で合成した。

【0074】(実施例1) ブチルグルコシルアクリレートの合成
ブチルグルコシド 1 重量部、メチルアクリレート 9.5 重量部 (重合禁止剤としてメトキシフェノールを含む。以下、断りのない限り重合禁止剤を含んだメチルアクリレートを使用する。)、リパーゼ QLG (Alcaligenes sp. セライト固定、20000 U/g、名糖産業製商品名) 1 重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブ (4A タイプ。以下断りがなければ 4A を使用) を充填した装置を用いて、反応温度 80℃ で 8 時間攪拌反応した。反応中、ブチルグルコシド及び酵素を 1 時間おきに各々 1 重量部ずつ 4 時間目まで 4 回に分けて添加し、ブ

チルグルコシド及び酵素ともに合計 5% ずつ加えた。

【0075】反応溶液を冷却後、濾別し、酵素と未反応基質であるブチルグルコシドを除去回収した後、減圧下で未反応メチルアクリレートを除去回収し、目的ブチルグルコシルアクリレートを得た。目的ブチルグルコシルアクリレートのブチルグルコシドに対して収率は 28% であった。得られたブチルグルコシルアクリレートを活性炭カラムにて精製した。更に得られたブチルグルコシルアクリレートを高速液体クロマトグラフィーを使用して精製し粘調で透明な液体を得、元素分析、IR、NMR 分析を行った。6-acryloyl- α -butyl-glucoside の NMR 分析結果を表 1 に、6-acryloyl- β -butyl-glucoside の NMR 分析結果を表 2 に示す。

【0076】

元素分析結果

		測定値	理論値
C	13	50.1%	53.8%
H	22	8.4%	7.6%
O	7	41.5%	38.6%

【0077】IR 分析結果 (cm^{-1})

3400 : O-H 伸縮にもとづくブロードな吸収。
2960 : C-H 伸縮にもとづくややブロードな吸収。
1720 : C=O 伸縮にもとづくシャープな吸収。
1420 : CH_2 、 CH_3 変角振動にもとづく小さくシャープな吸収。
1630 : C=C 伸縮にもとづくシャープな吸収。
1050 : 糖骨格によるブロードな吸収。

【0078】

【表 1】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.64 0.9H	C-1	98.56
H-2	3.34 1.0H	C-2	71.75
H-3	3.45 1.0H	C-3	73.1
H-4	3.08 0.9H	C-4	70.42
H-5	3.64 0.9H	C-5	69.67
H-6a	4.13 0.9H	C-6	63.97
H-6b	4.40 1.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	66.76
H-2'	6.18 1.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	31.16
H-3'	5.96 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.85
H-3'	6.32 1.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.62
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.56 2.2H	C=O	165.28
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.51 2.0H	C(=O)CH=CH ₂	128.22
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.35 2.1H	C(=O)CH=CH ₂	131.35
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.88 3.0H		

【0079】

【表2】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.19 0.9H	C-1	102.81
H-2	2.97 0.8H	C-2	73.25
H-3	3.17 1.0H	C-3	76.43
H-4	3.09 1.0H	C-4	70.31
H-5	3.36 0.9H	C-5	73.44
H-6a	4.12 1.0H	C-6	63.71
H-6b	4.37 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	68.17
H-2'	6.09 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	31.32
H-3'	5.96 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.67
H-3'	6.33 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.71
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.77 1.9H	C=O	165.36
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.51 2.2H	C(=O)CH=CH ₂	128.35
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.35 2.0H	C(=O)CH=CH ₂	131.41
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.88 3.0H		

【0080】（実施例2） プチルグルコシルメタアクリレート合成

プチルグルコシド5重量部、メチルメタアクリレート94重量部（重合禁止剤としてメトキシフェノールを含む。以下、断りのない限り重合禁止剤を含んだメチルメタアクリレートを使用する。）、ノボザイム435（*Candida antactica*樹脂固定、ノボノルディクス社製商品名）1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブ（4Aタイプ。以下断りがなければ4Aを使用）を充填した装置を用いて、145mmHgの減圧下、反応温度55℃で6時間攪拌反応した。

【0081】反応溶液を冷却後、濾別し、酵素と未反応基質であるプチルグルコシドを除去回収した後、減圧下で未反応メチルメタアクリレートを除去回収し、目的プチルグルコシルメタアクリレートを得た。目的プチルグルコシルメタアクリレートのプチルグルコシドに対して収率は56%であった。得られたプチルグルコシルメタアクリレートをトルエンに溶解しpH2の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、pH7になるまで水洗し、トルエンを減圧留去した。更に得られたプチルグルコシルメタアクリレートを高速液体クロマトグラフィーを使用して精製し透明粘調液体を得、元素分析、IR、NMR分析

を行った。6-methacryloyl- α -butyl-glucosideのNMR分析結果を表3に、6-methacryloyl- β -butyl-glucosideのNMR分析結果を表4に示す。

【0082】

(元素分析結果)

		測定値	理論値
C	14	56.9%	55.3%
H	24	8.5%	7.9%
O	7	34.6%	36.8%

【0083】IR分析結果 (cm⁻²)

3400 : O-H伸縮にもとづくブロードな吸収。

2960 : C-H伸縮にもとづくややブロードな吸収。

1710 : C=O伸縮にもとづくシャープな吸収。

1420 : CH₂、CH₃変角振動にもとづく小さくシャープな吸収。

1620 : C=C伸縮にもとづくシャープな吸収。

1050 : 糖骨格によるブロードな吸収。

【0084】

【表3】

1H-NMR			13C-NMR	
帰属	ppm	積分値	帰属	ppm
H-1	4.62	0.9H	C-1	99.78
H-2	3.34	1.0H	C-2	70.36
H-3	3.45	1.0H	C-3	71.98
H-4	3.08	0.9H	C-4	69.85
H-5	3.64	0.9H	C-5	64.48
H-6a	4.13	0.9H	C-6	63.99
H-6b	4.40	1.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	67.95
C(CH ₃)=CH ₂	5.65	1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	21.02
C(CH ₃)=CH ₂	5.97	1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.70
C(CH ₃)=CH ₂	1.87	3.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.63
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.57	2.3H	C=O	166.54
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.48	2.0H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	136.03
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.26	2.1H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	18.80
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.83	3.1H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	125.43

【0085】

【表4】

1H-NMR			13C-NMR		
帰属	ppm	積分値	帰属	ppm	
H-1	4.70	1.1H	C-1	99.87	
H-2	3.29	1.1H	C-2	70.34	
H-3	3.51	1.0H	C-3	72.24	
H-4	3.12	1.0H	C-4	68.73	
H-5	3.09	1.0H	C-5	64.48	
H-6a	4.03	0.9H	C-6	63.98	
H-6b	4.09	0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	67.18	
C(CH ₃)=CH ₂	5.64	1.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	21.02	
C(CH ₃)=CH ₂	5.84	1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.81	
C(CH ₃)=CH ₂	1.87	3.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.54	
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.49	2.1H	C=O	166.54	
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.52	2.0H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	137.35	
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.30	2.1H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	18.70	
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.85	3.0H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	125.30	

【0086】（実施例3） アミルグルコシルアクリレート
の合成

アミルグルコシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、リパーゼQL（Alcaligenes sp. 30000U/g、名糖産業製）1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を用いて、520mmHg、反応温度70℃で5時間攪拌反応した。反応後、目的のブチルグルコシルアクリレートが収率34%で生成した。反応溶液を氷冷し、約0℃まで冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後に減圧によって未反応メチルアクリレートを除き、目的アミルグルコシルアクリレートを得た。更に得られたアミルグルコシルアクリレートを高速液体クロマトグラフィーを使用して精製し透明粘調液体を得、元素分析、IR、NMR分析を行った。6-acryloyl- α -amyl-glucosideのNMR分析結果を表5に、6-acryloyl- β -amyl-glucosideのNMR分析結果を表6に示す。

【0087】

（元素分析結果）

		測定値	理論値
C	14	54.8%	55.3%
H	24	7.1%	7.9%
O	7	39.1%	36.8%

【0088】（IR分析結果）（ cm^{-2} ）

3400：O-H伸縮にもとづくブロードな吸収。

2960：C-H伸縮にもとづくややブロードな吸収。

1720：C=O伸縮にもとづくシャープな吸収。

1450：CH₂、CH₃変角振動にもとづく小さくシャープな吸収。

1630：C=C伸縮にもとづくシャープな吸収。

1050：糖骨格によるブロードな吸収。

【0089】

【表5】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.69 0.9H	C-1	98.39
H-2	3.34 0.8H	C-2	71.79
H-3	3.45 0.9H	C-3	73.00
H-4	3.03 0.9H	C-4	70.27
H-5	3.64 0.9H	C-5	69.53
H-6a	4.13 0.9H	C-6	63.83
H-6b	4.40 0.8H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	66.91
H-2'	6.18 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	28.57
H-3'	5.96 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	27.59
H-3'	6.32 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	21.77
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.56 2.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.69
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.57 2.0H	C=O	165.28
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.35 4.1H	C(=O)CH=CH ₂	128.22
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.92 3.0H	C(=O)CH=CH ₂	131.35

【0090】

【表6】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.20 1.0H	C-1	102.73
H-2	2.97 0.8H	C-2	73.14
H-3	3.17 0.9H	C-3	76.29
H-4	3.09 1.0H	C-4	69.92
H-5	3.36 0.9H	C-5	73.30
H-6a	4.12 0.9H	C-6	63.86
H-6b	4.37 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	68.53
H-2'	6.09 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	28.76
H-3'	5.96 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	27.69
H-3'	6.34 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	21.59
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.70 2.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.59
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.58 2.0H	C=O	165.36
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.35 4.1H	C(=O)CH=CH ₂	128.35
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.92 3.0H	C(=O)CH=CH ₂	131.41

【0091】（実施例4） プロピルガラクトシルアクリレート

の合成
 プロピルガラクトシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、リパーゼQL (Alcaligenes sp. 名糖産業製) 1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を使用して、520mmHg、反応温度70℃で7時間攪拌反応した。反応後、目的のプロピルガラクトシルアクリレートが収率44%で生成した。反応溶液を冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後に減圧によって未反応メチルアクリレートを除き、目的プロピルガラクトシルアクリレートを得た。得られたプロピル

ガラクトシルアクリレートは活性炭カラムで精製した。更に得られたプロピルガラクトシルアクリレートを高速液体クロマトグラフィーを使用して精製し透明粘調液体を得、元素分析、IR、NMR分析を行った。6-acryloyl- α -propyl-galactosideのNMR分析結果を表7に、6-acryloyl- β -propyl-galactosideのNMR分析結果を表8に示す。

【0092】

(元素分析結果)

		測定値	理論値
C	12	50.1%	52.2%
H	20	7.2%	7.3%
O	7	42.7%	40.5%

【0093】IR分析結果 (cm⁻²)

3400 : O-H伸縮にもとづくブロードな吸収

2960 : C-H伸縮にもとづくややブロードな吸収
 1720 : C=O伸縮にもとづくシャープな吸収
 1430 : CH₂、CH₃変角振動にもとづく小さくシャープな吸収
 1630 : C=C伸縮にもとづくシャープな吸収
 1050 : 糖骨格によるブロードな吸収
 【0094】
 【表7】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.68 1.0H	C-1	98.89
H-2	3.24 0.9H	C-2	69.12
H-3	3.34 0.9H	C-3	70.27
H-4	3.10 0.8H	C-4	68.29
H-5	3.57 0.8H	C-5	68.13
H-6a	4.22 0.9H	C-6	64.37
H-6b	4.38 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	68.73
H-2'	6.18 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	22.54
H-3'	5.78 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	10.60
H-3'	6.30 1.0H	C=O	165.30
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	3.56 2.0H	C(=O)CH=CH ₂	128.18
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1.52 2.0H	C(=O)CH=CH ₂	131.40
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	0.89 3.8H		

【0095】

【表8】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.19 0.9H	C-1	103.32
H-2	3.53 0.8H	C-2	70.27
H-3	3.67 0.9H	C-3	73.05
H-4	3.99 0.9H	C-4	68.38
H-5	3.97 0.9H	C-5	71.96
H-6a	4.38 0.9H	C-6	63.74
H-6b	4.40 0.8H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	70.22
H-2'	6.09 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	22.54
H-3'	5.78 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	10.39
H-3'	6.30 1.0H	C=O	167.29
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	3.90 2.1H	C(=O)CH=CH ₂	128.18
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1.54 2.0H	C(=O)CH=CH ₂	131.40
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	0.89 4.1H		

【0096】(実施例5) ブチルガラクトシルメタアクリレート
 クリレートの合成
 ブチルガラクトシド5重量部、メチルメタアクリレート

94重量部、ノボザイム435 (Candida antactica、
 ノボノルディクス社製) 1重量部を副生成物除去槽にモ
 レキュラーシーブを充填した装置を使用して、125m

mHg、反応温度50℃で9時間攪拌反応した。反応後、目的のブチルガラクトシルメタアクリレートが収率38%で生成した。反応溶液を氷冷し、約0℃まで冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後にこの反応液をpH2の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、pH7になるまで水洗し、メチルメタアクリレートを減圧留去した。更に得られたブチルガラクトシルメタアクリレートを高速液体クロマトグラフィーを使用して精製し透明粘調液体を得、元素分析、IR、NMR分析を行った。表9に6-methacryloyl- α -amyl-galactoside、表10に6-methacryloyl- β -amyl-galactosideのNMR分析結果を示す。

【0097】

(元素分析結果)

		測定値	理論値
C	14	55.6%	55.3%
H	24	8.0%	7.9%
O	7	37.4%	36.8%

【0098】IR分析結果 (cm⁻²)

3400 : O-H伸縮にもとづくブロードな吸収
 2970 : C-H伸縮にもとづくややブロードな吸収
 1720 : C=O伸縮にもとづくシャープな吸収
 1440 : CH₂、CH₃変角振動にもとづく小さくシャープな吸収
 1640 : C=C伸縮にもとづくシャープな吸収
 1070 : 糖骨格によるブロードな吸収

【0099】

【表9】

1H-NMR		13C-NMR			
帰属		ppm	積分値	帰属	ppm
H-1		4.66	1.1H	C-1	98.05
H-2		3.21	1.0H	C-2	69.12
H-3		3.30	0.9H	C-3	70.33
H-4		3.04	1.0H	C-4	70.45
H-5		3.51	1.0H	C-5	68.10
H-6a		4.14	0.9H	C-6	65.04
H-6b		4.29	1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	68.55
H-2'		6.08	1.2H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	22.31
H-3'		5.77	1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	17.58
H-3'		6.28	1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.89
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		3.49	2.1H	C=O	166.89
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		1.64	2.0H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	135.26
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		1.30	2.3H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	19.23
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		0.79	3.2H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	123.57

【0100】

【表10】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.25 1.0H	C-1	100.01
H-2	3.65 1.1H	C-2	69.45
H-3	3.78 0.9H	C-3	71.27
H-4	4.21 1.1H	C-4	68.24
H-5	4.10 1.0H	C-5	72.36
H-6a	4.14 1.0H	C-6	63.75
H-6b	4.29 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	68.55
H-2'	6.15 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	22.54
H-3'	5.78 1.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.62
H-3'	6.64 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.90
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.50 2.0H	C=O	167.02
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.66 2.0H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	130.65
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.31 2.1H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	18.59
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.81 3.5H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	124.01

【0101】（実施例6） アミルガラクトシルアクリレート₅の合成

アミルガラクトシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、リパーゼQ L (Alcaligenes sp. 名糖産業製) 1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を使用して、520mmHg、反応温度70℃で7時間攪拌反応した。反応後、目的のアミルガラクトシルアクリレートが収率44%で生成した。反応溶液を氷冷し、約0℃まで冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後に減圧によって未反応メチルアクリレートを除き、目的アミルガラクトシルアクリレートを得た。得られたアミルガラクトシルアクリレートを活性炭カラム、及び高速液体クロマトグラフィーで精製し、得られたサンプルについて元素分析、IR、NMR分析を行った。6-acryloyl- α -amyl-galactosideのNMR分析結果を表11に6-acryloyl- β -amyl-galactosideのNMR分析結果を表12に示す。

【0102】

(元素分析結果)

		測定値	理論値
C	13	53.2%	55.3%
H	22	8.9%	7.9%
O	7	37.9%	36.8%

【0103】 IR分析結果 (cm⁻²)

3400 : O-H伸縮にもとづくブロードな吸収

2960 : C-H伸縮にもとづくややブロードな吸収

1720 : C=O伸縮にもとづくシャープな吸収

1430 : CH₂、CH₃変角振動にもとづく小さくシャープな吸収

1630 : C=C伸縮にもとづくシャープな吸収

1050 : 糖骨格によるブロードな吸収

【0104】

【表11】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.71 1.0H	C-1	99.04
H-2	3.26 0.9H	C-2	69.04
H-3	3.36 0.9H	C-3	70.21
H-4	3.11 0.8H	C-4	68.35
H-5	3.59 0.8H	C-5	68.10
H-6a	4.25 0.9H	C-6	65.04
H-6b	4.39 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	68.62
H-2'	6.20 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	25.69
H-3'	5.79 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	24.08
H-3'	6.29 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.68
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.58 2.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14.58
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.59 2.0H	C=O	166.89
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.25 3.8H	C(=O)CH=CH ₂	129.25
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.89 2.7H	C(=O)CH=CH ₂	131.27

【0105】

【表12】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.20 0.9H	C-1	104.98
H-2	3.55 0.8H	C-2	71.54
H-3	3.68 0.9H	C-3	73.87
H-4	4.01 0.9H	C-4	69.77
H-5	3.98 0.9H	C-5	72.82
H-6a	4.41 0.9H	C-6	64.10
H-6b	4.44 0.8H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	69.51
H-2'	6.11 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	27.14
H-3'	5.79 0.9H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	26.05
H-3'	6.32 1.0H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.43
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.91 2.1H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13.08
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.56 2.0H	C=O	168.10
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.28 4.1H	C(=O)CH=CH ₂	129.29
OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.90 2.7H	C(=O)CH=CH ₂	133.73

【0106】（実施例7） エチルマンノシルアクリレート

の合成
エチルマンノシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、ノボザイム435（Candida antactica ノボノルディクス社）1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を使用して、190mmHg、反応温度50℃で7時間攪拌反応した。反応後、目的のエチルマンノシルアクリレートが収率73%で生成した。反応溶液を冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後に減圧によって未反応メチルアクリレートを除き、目的エチルマンノシルアクリレートを得た。得られたエチルマ

ンノシルアクリレートは活性炭カラム、高速液体クロマトグラフィーを使用して精製し透明で粘調な液体を得、元素分析、IR、NMR分析を行った。6-acryloyl- α -ethyl-mannosideのNMR分析結果を表13に示す。

【0107】

(元素分析結果)

		測定値	理論値
C	12	52.0%	50.4%
H	20	6.1%	6.9%
O	7	40.9%	42.7%

【0108】IR分析結果 (cm⁻²)

3400 : O-H伸縮にもとづくブロードな吸収

2970 : C-H伸縮にもとづくややブロードな吸収
1720 : C=O伸縮にもとづくシャープな吸収
1440 : CH₂, CH₃変角振動にもとづく小さくシャープな吸収
1630 : C=C伸縮にもとづくシャープな吸収
1070 : 糖骨格によるブロードな吸収

【0109】

【表13】

1H-NMR		13C-NMR	
帰属	ppm 積分値	帰属	ppm
H-1	4.68 1.0H	C-1	98.88
H-2	3.24 1.0H	C-2	69.28
H-3	3.34 0.9H	C-3	68.43
H-4	3.10 1.1H	C-4	66.55
H-5	3.57 1.0H	C-5	65.64
H-6a	4.22 0.9H	C-6	64.83
H-6b	4.38 1.0H	OCH ₂ CH ₃	66.69
H-2'	6.18 0.9H	OCH ₂ CH ₃	13.73
H-3'	5.78 1.0H		
H-3'	6.30 0.9H	C=O	167.52
OCH ₂ CH ₃	3.56 2.0H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	135.87
OCH ₂ CH ₃	0.89 3.2H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	125.76

【0110】(実施例8) アミルマンノシルメタアクリレート

の合成
アミルマンノシド5重量部、メチルメタアクリレート9重量部、ノボザイム435 (Candida antactica ノボルディクス社) 1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を使用して、130mmHg、反応温度50℃で8時間攪拌反応した。反応後、目的のアミルマンノシルメタアクリレートが収率64%で生成した。反応溶液を冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後に減圧によって未反応メチルメタアクリレートを除去、目的アミルマンノシルメタアクリレートを得た。

【0111】反応溶液を冷却後、濾別し、酵素と未反応基質であるアミルマンノシドを除去回収した後、減圧下で未反応メチルメタアクリレートを除去回収し、目的アミルマンノシルメタアクリレートを得た。得られたアミルマンノシルメタアクリレートをトルエンに溶解しpH2の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、pH7になるまで水洗し、トルエンを減圧留去した。更に得られたアミルマンノシルメタアクリレートを高速液体クロマトグラフィーを使用して精製し透明で粘調な液体を得、元素分析、IR、NMR分析を行った。6-Methacryloyl- α -am

yl-mannosideのNMR分析結果を表14に示す。

【0112】

(元素分析結果)

		測定値	理論値
C	12	55.9%	56.6%
H	20	8.4%	8.2%
O	7	35.7%	35.2%

【0113】IR分析結果 (cm⁻²)

3410 : O-H伸縮にもとづくブロードな吸収
2960 : C-H伸縮にもとづくややブロードな吸収
1730 : C=O伸縮にもとづくシャープな吸収
1430 : CH₂, CH₃変角振動にもとづく小さくシャープな吸収
1630 : C=C伸縮にもとづくシャープな吸収
1070 : 糖骨格によるブロードな吸収

【0114】

【表14】

1H-NMR			13C-NMR		
帰属	ppm	積分値	帰属	ppm	
H-1	4.70	1.0H	C-1	98.90	
H-2	3.25	0.9H	C-2	69.21	
H-3	3.36	0.9H	C-3	68.43	
H-4	3.11	0.8H	C-4	66.59	
H-5	3.52	0.8H	C-5	65.68	
H-6a	4.18	0.9H	C-6	64.80	
H-6b	4.29	1.0H	OCH ₂ CH ₃	66.70	
H-2'	6.20	0.9H	OCH ₂ CH ₃	13.73	
H-3'	5.76	1.0H			
H-3'	6.31	1.0H	C=O	166.23	
OCH ₂ CH ₃	3.60	2.0H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	135.78	
OCH ₂ CH ₃	0.79	3.8H	C(=O)C(CH ₃)=CH ₂	126.35	

【0115】(実施例9) プロピルグルコシルアクリレートの合成

プロピルグルコシド2重量部、メチルアクリレート98重量部、リパーゼQL (Alcaligenes sp. 名糖産業製) 1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度50℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のプロピルグルコシルアクリレートを収率89%で得た。

【0116】(実施例10) エチルグルコシルアクリレートの合成

エチルグルコシド2重量部、メチルアクリレート98重量部、リパーゼQL (名糖産業製) 1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度50℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のエチルグルコシルアクリレート、及びエチルグルコシドジアクリレートを合計収率89%で得た。エチルグルコシルアクリレート／エチルグルコシドジアクリレートの比は約9／1であった。

【0117】(実施例11) メチルグルコシルアクリレートの合成

α-メチルグルコシド (シグマ社製) 5重量部、メチルアクリレート95重量部、リパーゼPS (Pseudomonas cepacia 由来、30000U/g、天野製薬製) 1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を使用して、反応温度80℃で8時間攪拌反応した。反応後、目的のメチルグルコシルアクリレート及びメチルグルコシルアクリレートの合計が収率30%で生成した。メチルグルコシルアクリレート／メチルグルコシドジアクリレートの比は約9／1であった。

【0118】反応溶液を冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後に減圧によって未反応メチルアクリレートを除き、目的メチルグルコシルアクリレート及びメチルグルコシドジアクリレートを得た。得られたメチルグルコ

シルアクリレート／メチルグルコシドジアクリレート混合物は水溶液にして活性炭カラムに充填後にメタノールを溶離溶媒にしてそれぞれを単離した。

【0119】(実施例12) イソアミルグルコシルアクリレートの合成

イソアミルグルコシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、リパーゼQL (名糖産業製) 1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度70℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のブチルグルコシルアクリレートが収率49%で生成した。

【0120】(実施例13) オクチルグルコシルアクリレートの合成

β-オクチルグルコシド10重量部、メチルアクリレート90重量部、ノボザイム435 (Candida antarctica アクリル樹脂固定化酵素、ノボノルディスク社製) 1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度50℃で3時間攪拌反応した。反応後、目的のメチルグルコシルアクリレートを収率100%で得た。

【0121】(実施例14) ドデシルグルコシルアクリレートの合成

β-ドデシルグルコシド10重量部、メチルアクリレート90重量部、ノボザイム435 (ノボノルディスク社製) 1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度50℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のメチルグルコシルアクリレートを収率100%で得た。

【0122】(実施例15) メチルグルコシドモノアクリレートの合成

メチルグルコシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、ノボザイム435 (ノボノルディスク社製) 1重量部を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を使用して、反応温度80℃で8時間攪拌反応した。反応中、ブチルグルコシドを1時間おきに1重量部

ずつ4時間目まで4回に分けて添加し合計5%加えた。反応後、目的のメチルグルコシドモノアクリレートのみが収率25%で生成した。

【0123】(実施例16) プロピルガラクトシルアクリレートの合成

プロピルグルコシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、リパーゼQL(名糖産業製)1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度50℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のプロピルグルコシルアクリレートを収率42%で得た。

【0124】(実施例17) メチルグルコシルアクリレートの合成

α-メチルグルコシド5重量部、プロピルアクリレート95重量部、リパーゼQL1重量部及び、モレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度70℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のメチルグルコシルアクリレート及びジメチルグルコシルアクリレートの合計が収率21%で生成した。メチルグルコシルアクリレート/メチルグルコシドジアクリレートの比は約9/1であった。

【0125】(実施例18) メチルグルコシルアクリレートの合成

α-メチルグルコシド5重量部、ブチルアクリレート95重量部、リパーゼQL1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度70℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のメチルグルコシルアクリレート及びジメチルグルコシルアクリレートの合計が収率18%で生成した。メチルグルコシルアクリレート/メチルグルコシドジアクリレートの比は約9/1であった。

【0126】(実施例19) メチルグルコシルアクリレートの合成

α-メチルグルコシド5重量部、メチルアクリレート95重量部、リパーゼPL(Alcaligenes sp. 由来、90000U/g、名糖産業)1重量部、及びモレキュラー

シーブを反応槽に投入し、反応温度50℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のメチルグルコシルアクリレート及びジメチルグルコシルアクリレートの合計が収率11%で生成した。メチルグルコシルアクリレート/メチルグルコシドジアクリレートの比は約19/1であった。

【0127】(実施例20) アミルグルコシルメタアクリレートの合成

アミルグルコシド5重量部、メチルメタアクリレート95重量部、リパーゼQL1重量部、及びモレキュラーシーブを反応槽に投入し、反応温度70℃で24時間攪拌反応した。反応後、目的のアミルグルコシルメタアクリレートが収率55%で生成した。

【0128】(実施例21) ブチルグルコシルアクリレートの合成

ブチルグルコシド100g(1重量部)、メチルアクリレート1900g(95重量部、リパーゼQLG(Alcaligenes sp. セライト固定、名糖産業製)20g(1重量部)を副生成物除去槽にモレキュラーシーブを充填した装置を使用して、520mmHg、反応温度70℃で24時間攪拌反応した。反応後、反応溶液を冷却後、濾別し酵素、未反応基質を除去後に減圧によって未反応メチルアクリレートを除き、目的のブチルグルコシルアクリレート82.7gを収率67%(ブチルグルコシド基準)で得た。

【0129】

【発明の効果】本発明は、高分子材料として有用な、親水性の高いアルキルグリコシル(メタ)アクリレートの簡便な製造方法、及び新規なブチル及びアミルグルコシル(メタ)アクリレート、並びにプロピル、ブチル及びアミルガラクトシル(メタ)アクリレート、並びにエチル、プロピル、ブチル及びアミルマンノシル(メタ)アクリレートを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

(C 1 2 P 19/44

C 1 2 R 1:38)

(C 1 2 P 19/44

C 1 2 R 1:72)

(72)発明者 大山 幹男

千葉県千葉市若葉区みつわ台3-13-13-403